

22. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

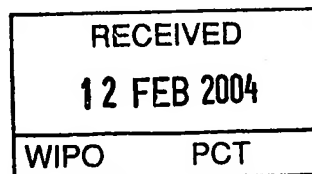
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 8 1 3 4 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 8 1 3 4 2 ]

出 願 人            株式会社資生堂  
Applicant(s):

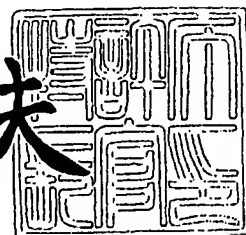
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SS1599  
【提出日】 平成14年12月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61K 7/00  
A61K 7/42

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 石窪 章

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 吉田 晋

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 中村 忠司

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 丁目 2 番 1 号 株式会社資  
生堂 リサーチセンター（新横浜）内

【氏名】 那須 昭夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001959

【氏名又は名称】 株式会社 資生堂

## 【代理人】

【識別番号】 100092901

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 祐司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015576

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800935

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水中油型乳化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化处理粉体を含み、

前記油相は油相全量に対して50質量%以上のシリコン油を含み、且つ前記疎水化处理粉体の分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン及び／又はイソステアリン酸を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

【請求項2】 水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化处理粉体を含み、

前記油相は油相全量に対して50質量%以上の極性油を含み、且つ前記疎水化处理粉体の分散剤として縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール及び／又は縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の組成物において、さらにサクシノグリカン、キサンタンガム及びアクリルアミドから選択される1種又は2種以上の増粘剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の組成物において、さらにカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される1種又は2種以上の乳化助剤を含むことを特徴とする水中油型乳化組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の組成物において、前記疎水化处理粉体は紫外線散乱剤であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水中油型乳化組成物、特に良好な使用感と共に優れた安定性を得るための技術の改良に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

従来、酸化チタンや酸化亜鉛等の無機粉体を配合した各種の化粧料が汎用されている。これらの化粧料の基剤としては油中水型乳化組成物もしくは粉末化粧料が使用されているが、油感や粉末感が強く良好な使用感が得られないといった場合がある。これに対し水中油型乳化組成物は、みずみずしくさっぱりした使用感をもつことから乳液、クリーム、乳化型ファンデーション等の化粧料に用いられている。

**【0003】**

また、酸化チタンや酸化亜鉛等の無機粉体表面を疎水化处理して得た疎水化处理粉体を水中油型乳化組成物に配合した技術が開発されている。このような疎水化处理粉体は肌へ塗布した後の耐水性が高く、化粧もちがよいことからこれを水中油型乳化組成物中に分散することで、塗布時の良好な使用感と共に塗布後の特性にも優れた組成物が得られる。

**【0004】**

このように油相である乳化粒子と共に粉体微粒子を組成物中へ分散した系では、製品として十分な分散安定性を得ることが一つの課題となっている。すなわち、経時や温度変化等に起因する乳化粒子の合一や粉体微粒子の凝集、沈降を防止して分散安定性を付与する技術が求められている（特公平7-94366号公報、特開平8-310940号公報など）。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、良好な使用感と共に優れた分散安定性を両立する技術にはさらに改良の余地があった。

本発明は前記従来技術の課題に鑑み為されたものであり、その目的は良好な使用感と共に優れた分散安定性をもつ水中油型乳化組成物を提供することにある。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は前記従来技術の課題に鑑み鋭意検討した結果、あらかじめ油相成分に疎水化处理粉体を分散してビーズミル等の湿式分散機で処理した分散液を水相

とホモキサー処理することにより使用感触及び肌上への塗布後における粉体の分散性に優れた水中油型乳化組成物が得られることを見出した。そして、特定の油相成分に対して特定の分散剤を使用することにより粉体の分散安定性が極めて良くなり、さらに耐塩性をもつ増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に、経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを改善し得ることを見出し、本発明を解決するに至った。

#### 【0007】

すなわち、本発明に係る水中油型乳化組成物は、水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化处理粉体を含み、

油相全量に対して50質量%以上のシリコーン油を含む油相を用い、且つ疎水化处理粉体の分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン及び／又はイソステアリン酸を用いることにより、

或いは、油相全量に対して50質量%以上の極性油を含む油相を用い、且つ疎水化处理粉体の分散剤として縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール及び／又は縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを用いることにより、粉体の分散安定性が良い組成物が得られる。

#### 【0008】

前記組成物において、サクシノグリカン、キサンタンガム及びアクリルアミドから選択される1種又は2種以上の増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを改善することができる。

#### 【0009】

また、これらの前記組成物に、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される1種又は2種以上の乳化助剤を配合することが好適である。

また、前記疎水化处理粉体としては、例えば紫外線散乱剤を使用することができる。

#### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の水中油型乳化組成物は、水相中に油相が乳化分散し、さらに該油相中に疎水化処理粉体が分散した構造をもつため、塗布時に粉感が少なく、塗布後の肌上での分散状態がよい。

そして、製造時に該油相を構成する油分に疎水化処理粉体をあらかじめ配合してビーズミル等の湿式分散機で粉体を微粉碎し、得られた粉体分散液を水相と混合、乳化することにより、疎水化処理粉体は2次凝集体が十分に壊碎された状態で油相に存在するため、酸化チタンや酸化亜鉛等の紫外線防御粉体を用いたときには高い紫外線遮蔽効果が得られる。

#### 【0011】

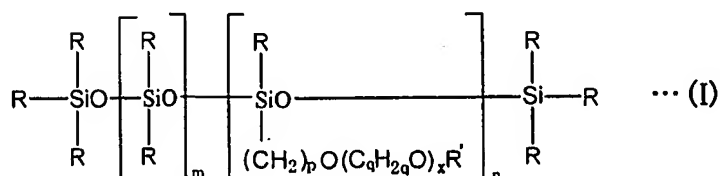
粉体の分散安定性を向上して凝集を防ぐために、粉体を湿式分散機で微粉碎する前にあらかじめ油相に分散剤を添加する。このとき、粉体粒子を分散剤が十分に被覆して凝集を防ぎ得るような分散剤と油相成分の適切な組み合わせが必要であるが、特に以下の組み合わせが粉体の分散安定性について顕著に有効であることを見出した。

#### 【0012】

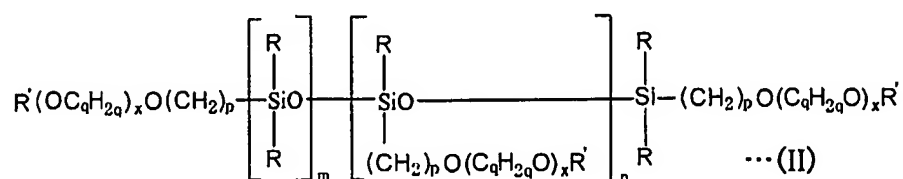
第一に、油相全量に対して50質量%以上のシリコーン油を含む油相に対し、以下の(1a)～(2a)の化合物から選択される1種又は2種以上の分散剤を配合する系：

(1a) 下記一般式(I)、(II)、(III)のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン

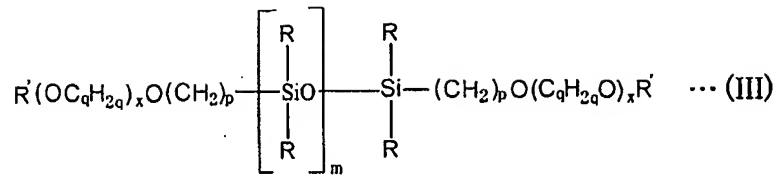
#### 【化1】



#### 【化2】



## 【化3】



(下記一般式 (I)、(II)、(III) 中、R はメチル基又はフェニル基、R' は水素原子又は炭素数 1～12 のアルキル基、p は 1～5 の整数、q は 2～3 の整数、x, m, n は平均数でポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンが分子中にポリオキシアルキレン基を 5～40 質量% 含有し、且つ該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンの分子量が 2000 以上になるような数値を表す)

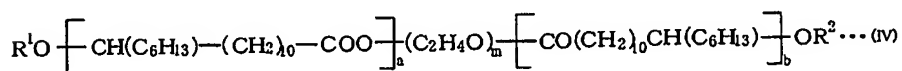
## (2a) イソステアリン酸

## 【0013】

第二に、油相全量に対して 50 質量% 以上の極性油を含む油相に対し、以下の (1b) および (2b) の化合物から選択される 1 種又は 2 種以上の分散剤を配合する系：

(1b) 下記一般式 (IV) の縮合 1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール

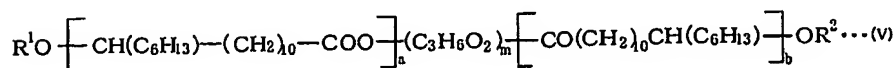
## 【化4】



(下記一般式 (IV) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1～6 の低級アルキル基、(a+b) は 1～30 の整数、m は 1～200 の整数を表す)

(2b) 下記一般式 (V) の縮合 1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリン

## 【化5】



(下記一般式 (V) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は各々独立に水素原子又は炭素数 1～6 の低級アルキル基、(a+b) は 1～30 の整数、m は 2～50 の整数を表す)

## 【0014】

上記の系は疎水化処理粉体を安定に分散し、これを適用した本発明の水中油型



乳化組成物は粉体の凝集を防ぎ優れた安定性を示す。分散剤の配合量は、油相成分の総量に対して0.1～50質量%が好適である。配合量が0.1質量%以下では分散が不十分なことがあり、配合量が50質量%以上では塗布時の使用感触が劣化することがあり好ましくない。

#### 【0015】

上記油相成分として用いられるシリコーン油としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルトetraヒドロジェンポリシロキサン、シクロテトラジメチルシロキサン、シクロペンタジメチルシロキサン等の直鎖状または環状のポリシロキサンが挙げられる。

#### 【0016】

また、上記油相成分として用いられる極性油としては、化粧品に用いられ得るものであれば特に限定されないが、例えば合成、天然のエステル油、特定の紫外線吸収剤等が挙げられる。

合成エステル油としては、例えばミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタンエリスリトール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイ

ン酸オレイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチルが挙げられる。

#### 【0017】

天然系のエステル油としては、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリスパルミチン酸グリセリンが挙げられる。

#### 【0018】

極性油としての紫外線吸収剤としては、例えばオクチルシンナメート、エチル-4-イソプロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソプロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソプロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、オクチルメトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニルシンナメート等の桂皮酸系紫外線吸収剤が挙げられる。

#### 【0019】

また、油相には、シリコーン油や極性油以外の他の油相成分として、油脂、ロウ類、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール等から選ばれる任意の成分を配合することができ、本発明の効果を損なわない限りにおいて特に限定されない。

#### 【0020】

油相中に分散させる疎水化処理粉体は、無機粉体粒子の表面を例えばメチルハ

イドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン等のシリコーン類、デキストリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸エステル、金属石鹸、アルキルリン酸エーテル、フッ素化合物、またはスクワラン、パラフィン等の炭化水素類を、溶媒を使用する湿式法、気相法、メカノケミカル法等により疎水化処理したものであり、その平均粒子径は油相である乳化粒子のそれより小さいことが必要である。特に、粉体を紫外線散乱剤として使用する場合には湿式分散機で破碎後の平均粒子径が100nm以下のものが好ましい。疎水化処理する無機粉体粒子としては、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン、雲母チタン、黒酸化鉄、黄酸化鉄、ベンガラ、群青、紺青、酸化クロム、水酸化クロム等が挙げられる。

#### 【0021】

前述したように、本発明の組成物を製造する際に、まず油相を構成する油分に市販の疎水化処理粉体と該粉体の分散剤をあらかじめ配合してビーズミル等の高い破碎力をもつ湿式分散機で粉体を微粉碎し、粉体分散液を得る。

得られた粉体分散液は、乳化剤等をあらかじめ配合した水相とホモミキサーで混合、乳化する。この際、生成する乳化粒子より大きい粒子径をもつ粉体粒子が存在すると、ホモミキサー処理により粉体の一部が油相から出て凝集物を形成してしまうので、粉体の平均粒子径は油相のそれより小さくする必要があるが、例えばビーズミルを使用する場合には、分散液のミルへのパス回数を増やすことで破碎粉末の粒子径を十分小さくし、乳化粒子径よりも十分小さい破碎粉末を得ることができる。

#### 【0022】

乳化に使用する乳化剤としては、油相中への溶解性が低く温度安定性がよいことから親水性界面活性剤が好ましく、特に総HLBで10以上である1種または2種以上から構成されるものが好適である。例えばグリセリン又はポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、POEソルビタン脂肪酸エステル類、POEソルビット脂肪酸エステル類、POEグリセリン脂肪酸エステル類、POE脂肪酸エステル類、POEアルキルエーテル類、POEアルキルフェニルエーテル類、POE・POPアルキルエーテル類、POEヒマ

シ油又は硬化ヒマシ油誘導体、POE蜜ロウ・ラノリン誘導体、アルカノールアミド類、POEプロピレングリコール脂肪酸エステル類、POEアルキルアミン、POE脂肪酸アミド等から選択される1種または2種以上を配合する。配合量としては、組成物全量あたり0.5～5質量%が好ましい。

#### 【0023】

乳化物の温度安定性、粉体の分散安定性をさらに改善するために、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチンから選択される1種または2種以上の乳化助剤を0.1～1.0質量%配合することが好適である。1.0質量%を超えると使用感触が悪くなる傾向がある。

#### 【0024】

そして、耐塩性をもつ増粘剤、特にサクシノグリカン、キサンタンガムまたはアクリルアミドを配合することで経時による乳化油滴の沈降、クリーミングに対する安定性、さらには粉体の凝集に対する安定性が改善される。これは、通常増粘剤を使用した場合、無機粉体微粒子から水相へ、経時的に徐々に溶出する塩が増粘剤に作用し粘度を低下させるためと考えられる。これに対し、サクシノグリカン等の耐塩性に優れた増粘剤を使用した場合には溶出塩による影響を受けず、長期にわたり乳化粒子の沈降を防ぐものと考えられる。耐塩性をもつ増粘剤の配合量としては、組成物全量に対して0.1～1質量%が好ましい。0.1質量%未満であると上記効果が十分でなく、1質量%を超えるとよれが生じるなど使用感が悪くなることがある。

また、温度変化に対して保持力が大きく、大きな降伏値をもつことからサクシノグリカンを用いることが特に好ましく、粉っぽさがなく、みずみずしい使用感を持つなどの使用性の効果に優れる。

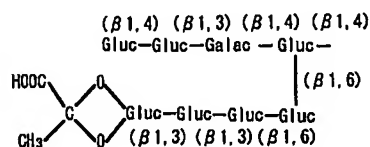
#### 【0025】

サクシノグリカンは、微生物に由来する多糖類の一種であり、より具体的にはガラクトース及びグルコースから誘導される糖単位に加え、コハク酸及びピルビン酸並びに随意成分としての酢酸、又はこれらの酸の塩から誘導される単位を含む微生物に由来する多糖類を意味する。

より具体的にはサクシノグリカン、平均分子量が約 600 万の以下の構造式を有するガラクトース単位：1，グルコース単位：7，コハク酸単位：0.8 及びピルビン酸単位：1 に、随意成分である酢酸単位を含むことのある下記構造式で表される水溶性高分子である。

## 【0026】

## 【化6】



(式中、G l u c はグルコース単位を、G a l a c はガラクトース単位を表す。また、括弧内の表示は糖単位同士の結合様式を表す。例えば (β 1, 4) は、β 1-4 結合を表す。)

## 【0027】

このサクシノグリカンの供給源となる微生物としては、例えばシュードモナス属、リゾビウム属、アルカリゲネス属又はアグロバクテリウム属に属する細菌を挙げることができる。これらの細菌の中でも、アグロバクテリウム属に属する細菌であるアグロバクテリウム・ツメファシエンス I-736 [ブタペスト条約に従い 1988 年 3 月 1 日に微生物培養締約国収集機関 (CNCM) に寄託され、I-736 の番号で公に入手し得る。] が特にサクシノグリカンの供給源として好ましい。

## 【0028】

サクシノグリカンは、これらの微生物を培地中で培養することによって製造することができる。より具体的には、概ねグルコース、蔗糖、デンプンの加水分解物等の炭素源；カゼイン、カゼイネート、野菜粉末、酵母エキス、コーンステイプリカー (CSL) 等の有機窒素源；金属の硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩等の無機塩類や随意微量元素等を含む培地で上記の微生物を培養することによって製造することができる。

## 【0029】

なお、乳化組成物中にこのようにして製造したサクシノグリカンをもそのまま配

合し得ることは勿論、必要に応じて酸分解、アルカリ分解、酵素分解、超音波処理等の分解処理物も同様に配合することができる。

サクシノグリカンを増粘剤として配合した場合、場合によっては組成物を肌へ塗布した際に粉体のよれを生じることがある。これを改善するために、保湿剤としてダイナマイトグリセリンを併用することが特に好適であり、粉体のよれをなくして使用感触を改善することができる。

### 【0030】

本発明の組成物には、その効果を損なわない範囲において、通常化粧品に用いられる各種の成分、例えば保湿剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、中和剤、酸化防止剤、防腐剤、抗菌剤、薬剤、抽出液、香料、色素等を配合できる。

### 【0031】

保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール、アミノ酸、核酸、コラーゲン、エラスチン等のタンパク質、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等のムコ多糖類等が挙げられる。

### 【0032】

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸オクチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ホモメチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、パラメトキシケイ皮酸オクチル、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル、ジパラメトキシケイ皮酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、[4-ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル-3-メチルブチル]-3, 4, 5, -トリメトキシケイ皮酸エステル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-tert-ブチル-4'-メトキシペ

ンゾイルメタン、ビス(レゾルシニル)トリアジン、2,4-ビス[4-(2-エチルヘキソキシ)-2-ヒドロキシ-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。

### 【0033】

pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d-1-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、アスコルビン酸、 $\alpha$ -トコフェロール、ジブチルヒドロキシルエーテル、ブチルヒドロキシアニソール等が挙げられる。

防腐剤、抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素等が挙げられる。

### 【0034】

本発明の組成物は、各種剤型の化粧品として用いることができ、乳液、クリーム、乳化型ファンデーション等として用いることができる。

### 【0035】

#### 【実施例】

#### <粉体の分散状態と使用感触>

表1の処方に基づき、各種の製法で水中油型乳化組成物(試験例1~4)を製造した。各試験例の組成物を被験者の肌へ塗布し、塗布時の使用感触の官能評価を行った。

### 【0036】

#### 【表1】

#### 処方

#### 水相成分1

(1) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(2) EO-POブロック共重合体	1.5
(3) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15

(4)サクシノグリカン	0.35
(5)イオン交換水	残余
(6)EDTA・3Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.1

## 油相成分

(7)疎水化処理酸化チタン	5.25
(8)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	0.9
(9)イソステアリン酸	0.9
(10)シクロペンタジメチルシロキサン	8.85
(11)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5.0
(12)メチルフェニルポリシロキサン	4.0

## 水相成分2

(13)イオン交換水	5.0
(14)クエン酸	適量
(15)クエン酸ナトリウム	適量
(16)ジプロピレングリコール	3.0
(17)防腐剤	適量

## 【0037】

## 試験例1

製法：油相成分(7)～(12)を混合し、混合液をビーズミルにおいてパス回数5回で処理して十分に疎水化処理酸化チタンを破碎、分散した後、(1)～(6)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

## 【0038】

## 試験例2

製法：油相成分(7)～(12)を混合し、混合液をビーズミルにおいてパス回数3回で処理して十分に疎水化処理酸化チタンを破碎、分散した後、(1)～(6)の水相成分1および(13)～(17)の水相成分2からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

## 【0039】



試験例 3

製法：油相成分（7）～（12）を混合し、混合液を（1）～（6）の水相成分 1 および（13）～（17）の水相成分 2 からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

【0040】

試験例 4

製法：油相成分（6）および（8）～（12）を混合した後、（1）～（5）の水相成分 1 および（13）～（17）の水相成分 2 からなる水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加し水中油型乳化物を得る。一方、ホモミキサー処理後の乳化粒子径より十分に微細である疎水化処理微粒子酸化チタン（平均粒子径 100 nm）をイオン交換水に分散し、これを得られた水中油型乳化物へディスパーで分散する。

【0041】

塗布時の使用感触の評価基準

◎：被験者の 80% 以上が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

○：被験者の 50% 以上 80% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

△：被験者の 30% 以上 50% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

×：被験者の 30% 未満が、粉末感がなくみずみずしくさっぱりした感触であると回答

各試験例についての評価結果を表 2 に示す。

【0042】

【表 2】

	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4
塗布時の使用感触	◎	△	×	△

【0043】

表 2 より明らかなように、試験例 1 ではビーズミルで十分に破碎された疎水性

粉体が乳化油相中に分散した構造をもつため、塗布時に粉感がなく、塗布色も目立たず良好な使用感触であった。さらに、塗布後の肌上での分散状態がよいため、紫外線遮蔽効果にも特に優れていた。

#### 【0044】

一方、試験例2ではビーズミルによる粉体の破碎が十分でなく、試験例3では破碎処理を行わなかったため、ホモキサー処理時に乳化油滴径より大きい粒子径をもつ粉体微粒子が油相から出て凝集物が発生した。このため塗布時に粉感を感じるがあった。

#### 【0045】

また、試験例4では粉体微粒子の一次粒子径は乳化粒子径より十分に微細であるものの、乳化粒子径より大きな二次粒子などの粉体の一部が水相に存在していた。このため塗布時に粉感を感じたり、塗布色が目立つたりすることがあった。

#### 【0046】

##### <粉体の分散安定性>

表3、4の処方に基づき、前述の試験例1と同様の製法で水中油型乳化組成物（試験例5～19）を製造した。これらの各試験例の組成物を、50mlのサンプル管（直径3cm）に入れ、室温において45rpmの速度で4時間回転させ、粉体の凝集度合いを視覚にて評価した。

#### 【0047】

##### 分散安定性の評価基準

○：目視で粉末凝集物は観察されなかった。

△：目視でやや粉末凝集物が観察された。

×：目視で相当量の粉末凝集物が観察された。

各試験例についての評価結果を表3、4に示す。

#### 【0048】

【表3】

処方	試験例							
	5	6	7	8	9	10	11	12

水相成分1

(1)1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(2)EO-POブロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(3)カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(4)サクシノグリカン	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(5)イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(6)EDTA・3Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

## 油相成分

(7)疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
(8)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	0.9	—	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—
(9)イソステアリン酸	—	0.9	0.9	—	—	—	—	—
(10)セスキイソステアリン酸ソルビタン	—	—	—	—	—	—	0.9	—
(11)トリメチルシロキシ酸	—	—	—	—	—	—	—	0.9
(12)シクロヘンタジメチルシロキサン	14	14	14	9.0	4.0	—	14	14
(13)メチルフェニルポリシロキサン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0
(14)パラメトキシ桂皮酸オクチル	—	—	—	5.0	5.0	5.0	—	—
(15)トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリル	—	—	—	—	5.0	13	—	—

## 水相成分 2

(16)イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(17)クエン酸	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(18)クエン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
(19)ジブチレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(20)メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(21)フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散安定性	○	○	○	○	△	×	×	×

【0049】

表3より明らかなように、特定の油相に対して特定の分散剤を使用した場合にのみ良好な粉体の分散安定性が得られることがわかる。すなわち、シリコーン油を主成分とする油相に、分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン

、及び／又はイソステアリン酸を配合した場合（試験例 5～8）は、良好な粉体の分散安定性が得られる。これに対し、シリコン油以外を主成分とし前記分散体を使用した場合（試験例 9, 10）、及びシリコン油を主成分とし他の分散剤を使用した場合（試験例 11, 12）では分散安定性が低下することがわかる。

【0050】

【表 4】

処方	試験例						
	13	14	15	16	17	18	19
水相成分 1							
(1) 1,3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(2) EO-P07 <sup>®</sup> ロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(3) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(4) サクシノゲリカン	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(5) イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(6) EDTA・3Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
油相成分							
(7) 疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
(8) 縮合12ヒドロキシステアリン酸付加 <sup>®</sup> ポリエチレングリコール							
（上記一般式（IV）において、R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> はH、（a+b）は平均10、mは平均30～40のもの）	0.9	—	0.9	0.9	0.9	—	—
(9) 縮合12ヒドロキシステアリン酸付加 <sup>®</sup> リグニレリン							
（下記一般式（V）において、R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> はH、（a+b）は平均10、mは平均2～3のもの）	—	0.9	—	—	—	—	—
(10) セスキステアリン酸ソルビタン	—	—	—	—	—	0.9	—
(11) トリメチルシロキシ酸	—	—	—	—	—	—	0.9
(12) パラメキシ桂皮酸オクチル	18	18	10	8.0	—	18	18
(13) シクロヘンタジメチルシロキサン	—	—	4.0	6.0	14	—	—
(14) メチルフェニル <sup>®</sup> シロキサン	—	—	4.0	4.0	4.0	—	—

## 水相成分 2

(15)イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(16)クエン酸	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(17)クエン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
(18)シブプロピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(19)メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(20)フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散安定性	○	○	○	△	×	×	×

## 【0051】

表4より明らかなように、特定の油相に対して特定の分散剤を使用した場合にのみ良好な粉体の分散安定性が得られることがわかる。すなわち、極性油を主成分とする油相に、分散剤として縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール、または縮合12ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを配合した場合（試験例13～15）は、良好な粉体の分散安定性が得られる。これに対し、極性油以外を主成分とし前記分散体を使用した場合（試験例16, 17）、及び極性油を主成分とし他の分散剤を使用した場合（試験例18, 19）では分散安定性が低下することがわかる。

## 【0052】

## ＜乳化粒子の分散安定性＞

表5の処方に基づき、前述の試験例1と同様の製法で水中油型乳化組成物（試験例20～23）を製造した。これらの各試験例の組成物について製造から1ヵ月経過後の乳化物の状態を視覚にて評価した。

## 【0053】

## 評価基準

○：組成物は分散状態を保っていた。

×

各試験例についての評価結果を表5に示す。

## 【0054】

## 【表5】

処方	試験例 20	21	22	23
水相成分1				
(1) 1, 3-ブチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
(2) EO-POブロック共重合体	1.5	1.5	1.5	1.5
(3) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.15	0.15	0.15	0.15
(4) サクシノグリカン	0.35	—	—	—
(5) キサンタンガム	—	0.35	—	—
(6) アクリルアミド	—	—	0.35	—
セピゲル305 TM (セピック社製)				
(7) ポリアクリル酸塩	—	—	—	0.35
(8) イオン交換水	残余	残余	残余	残余
(9) EDTA・3Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1
油相成分				
(10) 疎水化処理酸化チタン	5.25	5.25	5.25	5.25
(11) ポリオキソアルキレン変性ポリシロキサン	0.9	0.9	0.9	0.9
(12) シクロペンタジメチルシロキサン	9.0	9.0	9.0	9.0
(13) メチルフェニルポリシロキサン	4.0	4.0	4.0	4.0
(14) パラメトキシ桂皮酸オクチル	5.0	5.0	5.0	5.0
水相成分2				
(15) イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0
(16) クエン酸	0.03	0.03	0.03	0.03
(17) クエン酸ナトリウム	0.07	0.07	0.07	0.07
(18) ジプロピレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0
(19) メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
(20) フェノキシエタノール	0.2	0.2	0.2	0.2
分散安定性	○	○	○	△

【0055】

表5より明らかなように、増粘剤としてサクシノグリカン、キサンタンガム、アクリルアミドを使用した場合には、特に経時安定性がよいのに対し、他の増粘

剤を用いた場合は経時安定性が劣る。これは、通常の増粘剤を使用した場合、無機粉体微粒子（表5では酸化チタン）から水相へ、経時的に徐々に溶出する塩が増粘剤に作用し粘度を低下させるためと考えられる。これに対し、サクシノグリカン等の耐塩性に優れた増粘剤を使用した場合には溶出塩による影響を受けず、長期にわたり乳化粒子の沈降を防ぐものと考えられる。

以下、本発明の組成物を使用した化粧料の好適な実施例を示すが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

### 【0056】

#### 実施例1：サンカット水中油型乳液

(1)疎水化処理二酸化チタン	5
(2)イソステアリン酸	1
(3)ポリオキシアルキレン変性メチルポリシロキサン	1
(4)デカメチルペンタシクロシロキサン	10
(5)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(6)PEG-60水添ヒマシ油	2
(7)ダイナマイトグリセリン	6
(8)サクシノグリカン	0.3
(9)カルボキシメチルセルロース	0.3
(10)エタノール	5
(11)イオン交換水	残余

#### 製法

(1)～(5)を混合し、ビーズミルで分散破碎した後、(6)～(11)を溶解した水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

### 【0057】

#### 実施例2：水中油型乳液ファンデーション

(1)疎水化処理二酸化チタン	10
(2)疎水化処理タルク	3
(3)疎水化処理黄酸化鉄	0.8
(4)疎水化処理黒酸化鉄	0.16

(5)疎水化処理ベンガラ	0.36
(6)ポリオキシアルキレン変性メチルポリシロキサン	1
(7)デカメチルペンタシクロシロキサン	10
(8)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(9)PEG-60水添ヒマシ油	2
(10)ダイナマイトグリセリン	6
(11)キサンタンガム	0.3
(12)カルボキシメチルセルロース	0.3
(13)エタノール	5
(14)イオン交換水	残余

## 製法

(1)～(8)を混合し、ビーズミルで分散破碎した後、(9)～(14)を溶解した水相に対して、ホモミキサーをかけながら添加する。

## 【0058】

## 実施例3：紫外線防御美白美容液

(1)疎水化処理二酸化チタン（シリコーン処理）	5
(2)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン	2
(3)デカメチルペンタシクロシロキサン	10
(4)パラメトキシ桂皮酸オクチル	5
(5)PEG-60水添ヒマシ油	2
(6)ダイナマイトグリセリン	6
(7)サクシノグルカン	0.3
(8)カルボキシメチルセルロース	0.3
(9)エタノール	6
(10)クエン酸	適量
(11)クエン酸ナトリウム	適量
(12)アスコルビン酸グリコシド	2
(13)苛性カリ	適量
(14)イオン交換水	残余



以上の各実施例の化粧料はいずれもみずみずしくさっぱりとした使用感触をもち、且つ分散安定性に優れたものであった。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の水中油型乳化組成物によれば、油相中に疎水化処理粉体を分散したため使用感触及び肌上への塗布後における粉体の分散性に優れた水中油型乳化組成物が得られる。

そして、特定の油相成分に対して特定の分散剤を使用することにより粉体の分散安定性に優れた水中油型乳化組成物が得られる。

さらに、耐塩性をもつ増粘剤を配合することにより、粉体の分散安定性がさらに向上すると共に経時による乳化粒子の沈降やクリーミングを防止し得るので経時安定性のよい水中油型乳化組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な使用感と共に優れた分散安定性をもつ水中油型乳化組成物を提供する。

【解決手段】 水相と、該水相中に分散した油相と、該油相中に分散した疎水化处理粉体を含む水中油型乳化組成物において、

油相全量に対して50質量%以上のシリコン油を含み、且つ前記疎水化处理粉体の分散剤としてポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン及び／又はイソステアリン酸を含むこと、

或いは、油相全量に対して50質量%以上の極性油を含み、且つ前記疎水化处理粉体の分散剤として縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリエチレングリコール及び／又は縮合1,2-ヒドロキシステアリン酸付加ポリグリセリンを含むことにより、粉体の分散安定性が良い組成物が得られる。

特願 2002-381342

出願人履歴情報

識別番号

[000001959]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区銀座7丁目5番5号

氏 名

株式会社資生堂



30 AUG 2005

UNITED STATES PATENT and TRADEMARK OFFICE

COMMISSIONER FOR PATENTS  
UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
P.O. Box 1450  
ALEXANDRIA, VA 22313-1450  
www.uspto.gov

RICHARD A. HAASE (INVENTOR)  
4402 RINGROSE DRIVE  
MISSOURI CITY TX 77459

In re Application of : DECISION ON  
Haase, Richard Alan :  
Application No.: 11/041,329 :  
Filing Date: 24 January 2005 : PETITION UNDER  
Attorney's Docket No.: CV-28 :  
For: MEHTODS AND PROCESSES FOR THE :  
MANUFACTURE OF POLYNUCLEATE METAL :  
COMPOUNDS AND DISINFECTANTS : 37 CFR 1.137(b)

This is in response to "Petition For Revival Of An International Application For Patent Designating The U.S. Abandoned Unintentionally Under 37 CFR 1.137(b)" filed on 24 January 2005. The Petition fee of \$685.00 under 37 CFR 1.17(m) to revive unintentionally abandoned application 11/041,329 has been provided by check.

On 24 January 2005, applicant submitted a petition to revive and a utility patent application transmittal letter. These papers were improperly separated and assigned different application numbers – for the transmittal letter application, number 11/041,329, and for the petition, application number 10/524,651. Thus having two application numbers for the above papers. Consequently, the petition placed in application number 10/524,651 belongs in application number 11/041,329.

The petition in application number 10/524,651 has been place in application number 11/041,329. Applicant should use application number 11/041,329 in all future communications with the Patent and Trademark Office.

Applicants' petition under 37 CFR 1.137(b) filed 24 January 2005 to revive international application PCT/US02/23651 abandoned under 35 U.S.C. 371(d) is hereby **GRANTED** as to the National stage in the United States of America as follows:

International application PCT/US02/23651 became abandoned as to the United States of America at midnight on 25 January 2004 for failure to pay the basic national fee. The filing of the present continuing application under 35 U.S.C. 111 is accepted as the appropriate response under 37 CFR 1.137(b) (See MPEP § 711.03(c)).

International application PCT/US02/23651 is being revived for purposes of continuity only and since continuity has been established by this decision reviving the international application, the international application is again abandoned in favor of the present continuing application number 11/041,329.